

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—172387

⑤ Int. Cl.³
C 07 D 301/14
303/04

識別記号

庁内整理番号
7043—4C
7043—4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの製造方法

⑮ 特 願 昭58—47340

⑯ 出 願 昭58(1983)3月23日

優先権主張 ⑰ 1982年3月26日 ⑱ 西ドイツ (DE) ⑲ P3211305.6

⑳ 発 明 者 バプハルト・ラウレダー
ドイツ連邦共和国デー5657ハー
ン・モーツアルト・シュトラ
セ20

㉑ 発 明 者 ヘルムート・バルトマン
ドイツ連邦共和国デー5090レー
フェルクゼン1ヘンリーテ
ーフォンベツティンガーシュ
トラセ15

㉒ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーフェルク
ゼン(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1. 発明の名称

2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポ
キシドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンと過
カルボン酸との反応による2, 2-ジシクロヘキ
セニルプロパンジエポキシドの製造方法において、
2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンを有機溶媒
中で0~90℃の範囲内の温度で炭素数3もし
くは4の過カルボン酸の溶液と反応させ、該過カ
ルボン酸溶液は2重量%以下の水含有量、0.5重
量%以下の過酸化水素含有量および50 ppm 以
下の鉄酸含有量を有しており、そして過カルボン
酸対2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンのモル
比が1.5:1~2.5:1であることを特徴とする
方法。

2. 1, 2-ジクロロプロパン、四塩化炭素、
ペンセン、ジクロロペンセン、シクロヘキサン、
プロピオン酸エチルまたは安息香酸エチルを有機
溶媒として使用することを特徴とする、特許請求
の範囲第1項記載の方法。

3. 過カルボン酸の有機溶媒中10~30重量
%溶液を使用することを特徴とする、特許請求の
範囲第1および2項のいずれかに記載の方法。

4. 2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンをそ
のまま使用し、そして有機溶媒を過カルボン酸溶
液の形でのみ使用することを特徴とする、特許請
求の範囲第1~3項のいずれかに記載の方法。

5. 過カルボン酸溶液が1重量%以下の水、0
35重量%以下の過酸化水素および10 ppm 以
下の鉄酸を含有していることを特徴とする、特許
請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の方法。

6. 10~80℃の範囲内の温度で実施するこ

とを特徴とする、特許請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法。

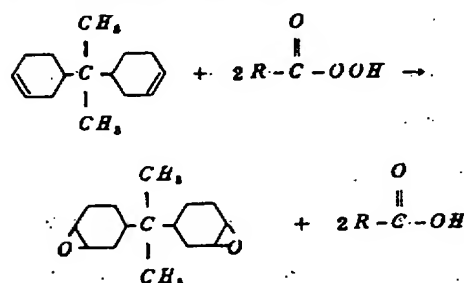
7. 必要量の過カルボン酸をペース状に加えることを特徴とする、特許請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の方法。

8. 得られた反応混合物を蒸留により処理し、個々の成分類をそれらの沸点の順序で蒸留除去することを特徴とする、特許請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の方法。

9. 蒸留による処理の前に、過カルボン酸から生成したカルボン酸と2,2-ジシクロヘキセニルプロパンとの間で沸騰する別の溶媒を反応混合物に加えることを特徴とする、特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. 蒸留による処理の前に、過カルボン酸から生成したカルボン酸を反応混合物から水を用いる抽出により除去することを特徴とする、特許請

キシドの製造は原則的に知られている：



しかしながら、この反応に従う2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの製造はこれまで満足のいく方法では実施できなかった。すなわち、ドイツ公告明細書1,099,733の実施例Aには、過酢酸を用いての2,2-ジシクロヘキセニルプロパンのエポキシド化が記されている。この反応は0～28℃の緩やかな温度で実施されるが、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドは約33%の収率でしか得られない。

このエポキシド化はそれを緩衝塩類の存在下で

求の範囲第8および9項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンと過カルボン酸との反応による2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの製造方法に関するものである。

2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドは、例えばポリアミド類の鎖長を延ばすため（ドイツ公告明細書1,099,733参照）、ハロゲン化された炭化水素類を安定化させるため（日本公告明細書1,796,475参照）及び歯の充填材の製造用の重合成分として（ドイツ公告明細書2,406,557参照）使用されている。

下記の反応式に従うプリレシャジュー（Prileschajew）反応型による2,2-ジシクロヘキセニルプロパンと過カルボン酸との反応による2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポ

キシドの製造は原則的に知られている。すなわち、ドイツ公告明細書1,015,782の実施例4に従うと、51%の2,2-ジシクロヘキセニルプロパンを塩化メチレン中で60%の無水酢酸ナトリウムを添加しながら80%純度の過酢酸と反応させる。室温における2日間の反応時間後に、混合物を水と共に振ることにより抽出し、炭酸ナトリウム溶液で中性となるまで洗浄し、無水炭酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を蒸留除去した後、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが蒸留により得られる。2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの収率は95%であつた。

この2日間の反応時間は工業的用途用には不経済である。さらに、この方法の大きな欠点は大量の塩含有流出液が生じ（重量で云うと、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンより多い酢酸ナトリウムを使用しなければならない）、そして2,2

2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの収率が47%に減少することである(ドイツ公告明細書1,015,782、実施例4参照)。酢酸ナトリウムを添加しないと、蒸留不能な樹脂だけが得られる(ドイツ公告明細書1,015,782、実施例4参照)。

2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンと過カルボン酸との反応による2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの製造方法において、2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンを有機溶媒中で0~90℃の範囲内の温度で炭素数が3もしくは4の過カルボン酸の溶液と反応させ、該過カルボン酸溶液は2重量%以下の水含有量、0.5重量%以下の過酸化水素含有量および50ppm以下の鉄酸含有量を有しており、そして過カルボン酸対2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンのモル比が1.5:1~2.5:1であることを特徴とする方法

メン、ジイソプロピルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン；酸素含有炭化水素類、例えばエーテル類及びエステル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、安息香酸メチル及び安息香酸エチル；塩素化された炭化水素類、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1-クロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1, 2-ジクロロプロパン、1, 3-ジクロロプロパン、2, 2-ジクロロプロパン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、1,

を、今見出した。

本発明に従つて使用される出発生成物である2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンは、例えばドイツ公告明細書1,099,733の実施例Iに従つてまたは他の方法により製造できる公知の化合物である。

本発明に従う反応で炭素数が3もしくは4の過カルボン酸用に使われる有機溶媒の可能な例は、反応条件下で液体でありそして望ましくない副反応を全くもしくは非常に少ない程度しか受けない多種の未置換のもしくは置換された炭化水素類である。この型の炭化水素類の例は、脂肪族及び脂環式炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-エチルヘキサン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及び石油エーテル；芳香族炭化水素類、例えばベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、ク

1, 2, 3-テトラクロロプロパン、塩化ブチル、1, 2-ジクロロブタン、1, 4-ジクロロブタン、2, 3-ジクロロブタン、1, 3-ジクロロブタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタン、塩化ターシャリーブチル、塩化アミル、1, 2-ジクロロペンタン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロペンタン、塩化シクロペンチル、塩化1, 2-ジクロロペンチル、塩化ヘキシル、1, 2-ジクロロヘキサン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 2, 3, 4-テトラクロロヘキサン、1, 2, 5, 6-テトラクロロヘキサン、塩化シクロヘキシル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化ヘプチル、1, 2-ジクロロヘプタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロヘプタン、塩化シクロヘプチル、塩化オクチル、1, 2-ジクロロオクタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロオクタン及び塩化シクロオクチルである。

好適な溶媒類は、塩素化された炭化水素類の中では塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素及び1, 2-ジクロロプロパンであり、芳香族炭化水素類の中ではベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン及びジクロロベンゼンであり、脂肪族及び脂環式炭化水素類の中では2-エチルヘキサン、シクロヘキサン及びメチルシクロペンタンであり、そして酸素含有炭化水素類の中ではテトラヒドロフラン、プロピオン酸エチル及び安息香酸エチルである。

特に好適な溶媒類は、塩素化された炭化水素類の中では1, 2-ジクロロプロパン及び四塩化炭素であり、芳香族炭化水素類の中ではベンゼン及びジクロロベンゼンであり、脂肪族及び脂環式炭化水素類の中ではシクロヘキサンであり、そして酸素含有炭化水素類の中ではプロピオン酸エチル及び安息香酸エチルである。

は、例えば、溶液に関して10～30重量%の特定の過カルボン酸を含有できる。

2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンはそのまま使用することもでき、または1種以上の上記の溶媒中に同様に溶解させることもでき、希望するいずれの濃度の溶液でも使用できる。好適には、2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンはそのままで使用され、そして有機溶媒類は過カルボン酸溶液の形でたけ加えられる。

本発明に従う過カルボン酸対2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンのモル比は1.5:1～2.5:1である。このモル比は好適には1.7:1～2.3:1である。特に好適な方法では、1モルの2, 2-ジシクロヘキセニルプロパン当り1.8～2.8モルの過カルボン酸が使用される。

使用される過カルボン酸溶液の水含有量は一般にできる限り低くすべきでありそして2重量%以

上記の種々の有機溶媒類の混合物類も使用できる。

本発明に従つて使用できる過カルボン酸類の例は、過プロピオン酸、過酪酸及び過イソ酪酸である。過プロピオン酸及び過イソ酪酸が好適に使用される。過プロピオン酸が特に好適である。上記の有機溶媒類の1種中に溶解されているこれらの過カルボン酸類は例えばドイツ公開明細書2 262 970中に記されている方法により製造でき、そこでは水性過酸化水素を硫酸の存在下で過当なカルボン酸と反応させそして次に生成した過カルボン酸を反応混合物から有機溶媒を用いて抽出する。このようにして得られた過カルボン酸の有機溶媒中溶液は、特に水、過酸化水素及び硫酸の含有量を減少させるために、任意にさらに精製することもできる。

有機溶媒及び過カルボン酸を含有している溶液

下にすべきである。特に適している過カルボン酸溶液類の例は、1重量%以下の水含有量を有するものである。0.5重量%以下の水を含有している過カルボン酸溶液が好適に使用される。0.1重量%以下の水含有量が特に好適である。

使用される過カルボン酸溶液中の過酸化水素の含有量も一般にできる限り低くすべきである。それは過カルボン酸溶液に関して0.5重量%までであることができる。反応は有利には0.35重量%以下の含有量を用いて実施される。反応を0.2重量%以下の過酸化水素含有量を有する過カルボン酸溶液を用いて実施することが特に有利である。

使用される過カルボン酸溶液中の鉄含有量もできる限り低くすべきであり、そして50 ppm以下であるべきである。10 ppm以下の鉄含有量が特に有利である。

本発明に従う反応は0～90℃の温度範囲内で

実施される。それは好適には10～80℃で、そして特に好適には20～70℃で、実施される。特殊な場合には、温度はここに示されているものより高くてもまたは低くてもよい。

本発明に従う反応は種々の圧力下で実施できる。それは一般に常圧下で実施される。しかしながら、該方法を大気圧以上もしくは以下の圧力において実施することもできる。

本発明に従う反応はこの型の反应用に一般的である装置、例えば攪拌されている容器、沸騰反応器、管反応器、バイパス反応器またはループ反応器中で、不連続的にもしくは連続的に実施できる。

本発明に従う反応を実施するための反応装置用に使用される可能な材質類の例は、ガラス、ステンレス鋼またはエナメル化材質である。

反応混合物中の重金属イオンが過カルボン酸の分解に対して触媒作用を与える。従つて、重金属

ジシクロヘキセニルプロパンを好適には最初に加え、そして次に過カルボン酸溶液を加える。この場合、反応温度は過カルボン酸溶液の添加前または後に設定できる。連続的操作時には、二成分を反応器中に一緒にもしくは別個に加えることができる。例えばカスケード状に連続的に配置することのできる数個の反応器を使用するときには、2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンだけを第一反応器に加えることが有利である。しかしながら、2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンの添加量を数回の反応器にわたつて分配することもできる。

さらに、必要量の過カルボン酸をパッチ状で加えることも有利である。この場合、モノエポキシド化された2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンを反応混合物から分離しそしてそれを過カルボン酸と再び反応させることも有利である。過カルボン酸をパッチ状で加えるときには、個々のパッチの添加後に、過カルボン酸から生成したカルボン

イオンを錯体生成により不活性化させることのできる物質を過カルボン酸溶液に加えることが有利である。この型の物質の例は、グルコン酸、エチレンジアミン四酢酸、けい酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ジメチルピロリン酸二ナトリウムまたは $\text{Na}_2(2\text{-エチルヘキシル})_2(P_2O_6)_2$ である(ドイツ公告明特許1,056,596、4欄、60行以下参照)。

反応熱は希望する方法で、例えば内部または外部冷却器により、除去できる。反応熱を放散させるために、反応を還流下で、例えば沸騰反応器中で、実施することもできる。

2, 2-ジシクロヘキセニルプロパン及び過カルボン酸溶液は希望する方法で接触させることができる。例えば、二成分を反応器中に、同時にもしくはいずれかの希望する順序で連続的に加えることができる。不連続的操作時には、2, 2-

酸を反応混合物から例えば水を用いる抽出によりまたは蒸留により除去することが有利である。

本発明に従う方法の実施後に得られる反応混合物は一般に、使用した有機溶媒、過カルボン酸から生成したカルボン酸及び2, 2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドを含有しており、適宜モノエポキシ化された及び未反応の2, 2-ジシクロヘキセニルプロパン及び適宜少量の高沸点副生物が反応混合物中に存在していることもある。

得られた反応混合物は例えば蒸留により処理できる。この場合、該方法は個々の成分類をそれらの沸点の順序で蒸留除去するようなものであることができる。この間に、蒸留を真空中での短時間の滞留時間及び反応混合物の低い熱負荷を伴う蒸留が可能で蒸留器を用いて実施することが有利である。過カルボン酸を化学量論的量以下で使用するときには、ある条件下では蒸留による処理の

前に反応混合物に、カルボン酸と2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドの中間で沸騰する別の溶媒を加えることが有利である。これにより、カルボン酸の完全な分離が比較的低い底部温度において得られ、そしてこれはカルボン酸及び反応混合物のエポキシド化された成分からの副生物類の生成を最少化することに関して有利である。

さらに、ある条件下では、特に過カルボン酸を過剰量で使用するときは、蒸留による処理の前に、反応混合物からカルボン酸を例えば水を用いる抽出により除去することが有利である。このようにして得られたカルボン酸水溶液からカルボン酸を適当な溶媒を用いる抽出により再び回収しそして任意に有機溶媒中での過カルボン酸の製造用に使用することができる。

特に蒸留による処理時に、安定剤を反応混合物

に処理前または処理中に加えることも有利であり、それらの安定剤は高沸点物質及び重合体の生成を防ぐかまたは最少にするものである。

反応混合物から分離された未反応の2,2-ジシクロヘキセニルプロパン及び2,2-ジシクロヘキセニルプロパンモノエポキシドは本発明に従う方法で再度使用できる。

本発明に従う方法は、それを用いると2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが緩衝塩類の添加なしに高収率で得られるという利点を有する。序文中に記されている当技術の現状を考えると、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが緩衝塩類の添加なしに高収率で得られるということは極めて驚異的なことである。

実施例

実施例1

61.2g (3モル) の2,2-ジシクロヘキセ

ニルプロパンを、スタラー、還流冷却器及び溜下ろうとを備えておりそして60℃に恒温化されている5Lの二重壁フラスコ中に最初に加えた。57モル = 25.65g の過プロピオン酸のベンゼン中20%強度溶液(0.1重量%以下の水、0.2重量%以下の過酸化水素及び10ppm以下の鉍酸を含有している)を攪拌しながら、温度を60℃に保つような速度で加えた。添加の完了後に、攪拌を60℃でさらに15分間続けた。この後に、過カルボン酸の転化率は事実上定量的となっていた。クロマトグラフィーによる分析は68.2g (0.31モル) の2,2-ジシクロヘキセニルプロパンモノエポキシド及び61.4g (25.6モル) の2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが生成したことを示していた。これは理論値の95.7%のエポキシドの全収率に相当していた。

400gの安息香酸エチルの添加後に、ベンゼ

ン及びプロピオン酸を落下膜蒸発器と共に操作されているパツタドカラム中で200ミリバールの圧力下で頂部生成物として分離した。この生成物は次に他のカラム中で純粋成分類に分離された。

その後、ベンゼン及びプロピオン酸が除去されている混合物を減圧下で分別した。依然として残存していた安息香酸エチルを13ミリバールの圧力下で蒸留除去した後に、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンモノエポキシドが118℃の頂部温度において得られ、そして2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが138~140℃の頂部温度において得られた。得られた2,2-ジシクロヘキセニルプロパンモノエポキシドは別の反応パツタ中で再び使用された。

実施例2

毎時9.45gの過プロピオン酸のベンゼン中20重量% (21モル) 溶液及び20.4g (1モル)

の2,2-ジシクロヘキセニルプロパンを別々の管を通して1.5ℓの全容量を有するガラス容器の5段カスケードの第一容器中に50℃の反応温度において計量添加した。過カルボン酸溶液は0.1重量%以下の水、0.2重量%以下の過酸化水素及び10ppm以下の鉄酸を含有していた。第五容後生成した2,2-ジシクロヘキセニルプロパンに関する転化率は99.9%であつた。ガスクロマトグラフィによる分析は、2,2-ジシクロヘキセニルプロパンモノエポキシドが理論値の23%の収率で生成しそして2,2-ジシクロヘキセニルプロパンジエポキシドが理論値の91.5%の収率で生成したことを示していた。

カスケードを出た反応混合物は第一抽出器である律動有孔板抽出器中でその1.5重量倍の向流状の水を用いて抽出された。この間に、0.1重量%以下のプロピオン酸含有液を有する、抽出器の

頂部から除去された有機相が得られた。ベンゼンをこの混合物から第一蒸留カラム中で200ミリバールの圧力下及び36～37℃の頂部温度において、最初に述べられている過カルボン酸溶液の製造用に適している純度で分離した。次にこのカラムの底部から1.3ミリバールの圧力下で、実施例1中に記されている如くして、エポキシドが得られた。第一抽出器の下端から除去されたプロピオン酸を含有している水相を、第二抽出器であるこれも同様な律動有孔板抽出器中で1.5重量倍の向流状のプロピオン酸エチルを用いて抽出した。この抽出器から出てきたほとんどプロピオン酸を含んでいない水を、反応混合物の抽出用に第一抽出器中に戻した。第二抽出器から出てきたプロピオン酸及びプロピオン酸エチルを含有している有機相を蒸留カラム中で、プロピオン酸エチルからなる頂部生成物及び本質的にプロピオン酸からな

る底部生成物に分離した。この蒸留カラムからの頂部生成物を、第一抽出器からの水相の抽出用に第二抽出器に戻した。

特許出願人 パイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁護士 小田島 平 吉

